

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-254115

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月20日

C 08 F 220/34

1 0 1

A 61 K 7/11

7430-4C

C 08 F 220/04

MLU

8620-4J ※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑮ 発明の名称 双性イオン型ポリマー類およびそれを含む整髪用製剤

⑯ 特 願 昭63-63080

⑰ 出 願 昭63(1988)3月16日

優先権主張 ⑱ 1987年3月16日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P37 08 451.8

㉑ 発 明 者 ルートヴィツヒ・シー ドイツ連邦共和国 4030 ラーティンゲン 1、アム・ハ
フエルシュタイン ンク 15番㉒ 発 明 者 ホルスト・ヘフケス ドイツ連邦共和国 4000 デュッセルドルフ、カルロ・シ
ユミット・シュトラアセ 113番㉓ 出 願 人 ヘンケル・コマンディ ドイツ連邦共和国 4000 デュッセルドルフ・ホルトハウ
ツトゲゼルシャフト・ゼン、ヘンケルシュトラアセ 67番
アウフ・アクチエン

㉔ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

最終頁に続く

明 細 書

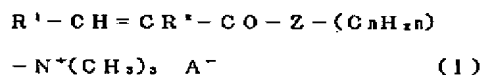
1. 発明の名称

双性イオン型ポリマー類およびそれを含む整髪
用製剤

2. 特許請求の範囲

1. (A) 第4級アンモニウム基を有し、式

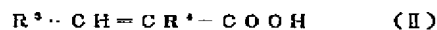
(I):



(式中、 R^1 および R^2 は水素またはメチル基、
Zは酸素原子または-NH-基、nは2~5、 A^-
は塩素、臭素、メトキシ硫酸またはエトキシ硫酸
アニオンである)

で示されるモノマー30~70モル%、

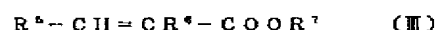
(B) 式(II)



(式中、 R^3 および R^4 は水素またはメチル基で
ある)

で示されるモノマーカルボン酸10~30モル%、

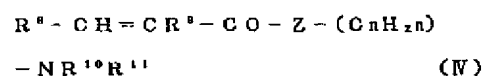
(C) 式(III):



(式中、 R^5 および R^6 は水素またはメチル基、
 R^7 はメチルまたはエチル基である)

で示されるモノマーエステル10~30モル%、
および

(D) 第3級アミノ基を有し、式(IV):



(式中、 R^8 および R^9 は水素またはメチル基、
 R^{10} および R^{11} は水素またはC₁~C₄アルキル基
であるか、または窒素原子と一緒になってピペリ
ジン、ピペラジン、ピロリジンまたはモルホリン
環を形成し、Zは酸素原子または-NH-基、n
は2~5である)

で示されるモノマー0~40モル%からなる双性
イオン型ポリマー。

2. (A) 塩化メタクリルアミドプロピルトリ
メチルアンモニウム(MAPTAC)30~70モ
ル%、

(B) アクリル酸(AA)またはメタクリル酸(M

AA) 10~30モル%、

(C) アクリル酸メチル(MA)またはメタクリル酸メチル(MMA) 10~30モル%、および

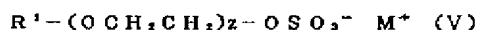
(D) ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA) 0~40モル%

からなる第1項記載の双性イオン型ポリマー。

3. 第1項または第2項記載の双性イオン型ポリマー類を、髪を保護し、髪を柔らかくする成分として含有する洗髪および整髪用水性製剤。

4. 第1項または第2項記載の双性イオン型ポリマー 0.1~10重量%およびアニオン型界面活性剤 5~25重量%を含有して成る水性ヘアシャンプー。

5. アニオン型界面活性剤が、式(V):



(式中、 R^1 は直鎖 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキル基、 z は0または1~10の数、 M^+ はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウムまたはアルカノール基に2個または3個の炭素原子を有するモノー、ジーまたはトリアルカノールア

-3-

ルアミノエチルメタクリレート、アクリル酸およびメタクリル酸メチルのコポリマーを整髪用製剤およびシャンプーに使用することが米国特許第4237253号/同第4324780号に開示されている。第4級アンモニウム基を含んだモノマー類とカルボン酸基を含んだモノマー類との双性イオン型コポリマー類が、米国特許第4455240号/同第4460477号/同第4484631号/同第4510059号/同第4533708号に開示されており、そのようなポリマーはスケールおよび腐食防止剤として推奨されている。

通常、髪の手入れおよび整髪用製剤に使用される双性イオン型ポリマー類は、ことにアニオン型界面活性剤を含有する製剤の場合、髪を柔軟にし、髪を整える性質が長期貯蔵によって次第に失われる難点を有する。カチオン型水溶性ポリマーだけでは、髪を整え、髪型を保持する性質が十分顕著でないのが難点である。したがって整髪用製剤、より具体的には髪のプロテクト用および洗髪用製剤のために、製剤として長期間貯蔵しても効果が保持さ

ンモニウムイオンである)

で示されるアルキル硫酸塩またはアルキルポリグリコールエーテル硫酸塩である第4項記載のヘアシャンプー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、アニオン型およびカチオン型界面活性剤と高い相溶性を示し、髪を柔軟にし、髪形を保持する好ましい性質を有する新規水溶性双性イオン型ポリマーおよび整髪用製剤、より具体的にはシャンプーにおけるその利用に関する。

従来技術

双性イオン型ポリマー類は、分子内にアニオン基(多くの場合、カルボン酸基)および第4級アンモニウム基を含んでいることを特徴とする。多数の双性イオン型ポリマーが知られている。また双性イオン型ポリマーは整髪用製剤に使用できることが知られている。米国特許第3836537号には、双性イオン型モノマーのポリマーを整髪用製剤に使用することを開示している。またジメチ

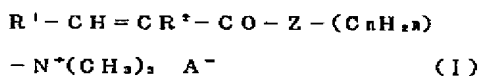
-4-

ル、髪を整え、髪を柔軟にする成分を見出すことが要望される。

発明の構成

本発明によれば、

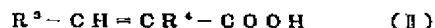
(A) 第4級アンモニウム基を有し、式(I):



(式中、 R^1 および R^2 は水素またはメチル基、 Z は酸素原子または $-NH-$ 基、 n は2~5、 A^- は塩素、臭素、メトキシ硫酸またはエトキシ硫酸アニオンである)

で示されるモノマー 30~70モル%、

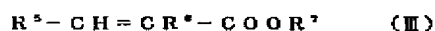
(B) 式(II)



(式中、 R^3 および R^4 は水素またはメチル基である)

で示されるモノマーカルボン酸 10~30モル%、

(C) 式(III):

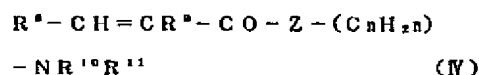


(式中、 R^5 および R^6 は水素またはメチル基、

R⁷はメチルまたはエチル基である)

で示されるモノマーエステル10～30モル%、および

(D) 第3級アミノ基を有し、式(IV):



(式中、R⁸およびR⁹は水素またはメチル基、R¹⁰およびR¹¹は水素またはC₁～C₄アルキル基であるか、または窒素原子と一緒になってピペリジン、ピペラジン、ピロリジンまたはモルホリン環を形成し、Zは酸素原子または-NH-基、nは2～5である)

で示されるモノマー0～40モル%からなる双性イオン型ポリマーによって、前記の必要条件が十分に充足されることが判明した。

本発明の双性イオン型ポリマー類は、水およびアニオン型、カチオン型、両性型、双性イオン型または非イオン型界面活性剤の水溶液に容易に溶解し、長期間貯蔵した場合にも、アニオン型界面活性剤水溶液中で髪を柔らかくし、髪を整える好

-7-

メチルクロトン酸の誘導体である。ことに第4級アンモニウム基を含んでいる好適なモノマーは、例えばメタンスルホン酸-メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムまたは塩化メタクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウムである。

式(II)で示される好適なモノマーカルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸および2-メチルクロトン酸である。アクリル酸またはメタクリル酸が好ましく使用される。

式(III)で示される好適なモノマーエステルはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸および2-メチルクロトン酸のメチルおよびエチルエステルである。アクリル酸および/またはメタクリル酸のメチルエステルが特に好適である。

式(IV)で示される第3級アミノ基を有する好適なモノマーは、例えばジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロビルメタクリルアミド、2-ヒープチルアミノエチルメタクリレートまたはジメチルアミノネオペンチルアクリレートのようなアクリル酸およびメタクリル酸誘導

ましい性質を保持している。この性質によって、本発明の双性イオン型ポリマーは、洗髪および整髪用水性製剤において、髪をセットし、柔らかくする成分として好適である。そのような製剤は、例えばシャンプー、リンス剤、セットローション、整髪用ゼリーおよび水性染毛剤、パーマネントウェーブ用剤、即ちパーマネントウェーブ用セット液がある。

本発明の双性イオン型ポリマーは、式(I)、(II)、(III)および所望により(IV)で示されるモノマーから、水性アルコール溶液中で、自体公知の重合方法により調製される。開始剤として、例えばベルオキシ硫酸カリウムまたはアンモニウム、ヒープチルヒドロベルオキシド、アゾビス-(シアノペンタン酸)または好ましくはアゾイソプロピロニトリルのようなラジカル生成化合物を少量添加する。本発明による2つのコポリマーの製造を実施例に記載する。

式(I)で示される好適なモノマーは、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸または2-

-8-

体である。

好ましい双性イオン型ポリマーは、

- (A) 塩化メタクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウム(MAPTAC)30～70モル%、
- (B) アクリル酸(AA)またはメタクリル酸(MAA)10～30モル%、
- (C) アクリル酸メチル(MA)またはメタクリル酸メチル(MMA)10～30モル%、および
- (D) ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)0～40モル%からなる。

双性イオン型ポリマー類の性質は、成分(D)、即ち式(IV)で示されるモノマーの割合によって変性され、改善された柔軟効果が得られる。一方これと対照的に、成分(A)、即ち式(I)で示されるモノマーを特に高い割合で含有する双性イオン型ポリマーは、特に著しい整髪効果および髪型保持効果を示す。

アニオン型界面活性剤を含有する水性製剤に、本発明の双性イオン型ポリマーを使用することは

特に好ましい。したがって本発明の好ましい一態様として、本発明の双性イオン型ポリマー 0.1 ~ 10 重量%およびアニオン型界面活性剤 5 ~ 25 重量%を含有して成る、水性ヘアシャンプーが挙げられる。

本発明の整髪用製剤に好適なアニオン型界面活性剤は、人体の使用に好適な任意のアニオン型界面活性剤である。これらの化合物は、水溶性の例えばカルボキシル基、硫酸基、スルホン酸基またはリン酸基のようなアニオン基および 10 ~ 22 個の炭素原子を含んだ親油性アルキル基によって特徴付けられる。さらに、グリコールまたはポリグリコールエーテル基、エステル、エーテルおよびアミド基および水酸基が分子内に存在してもよい。好適なアニオン型界面活性剤を例示すれば、

- 直鎖 $C_{10} \sim C_{22}$ 脂肪酸(石鹸)、
- 式 $R^1-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-$
 $-COOH$

[式中、 R^1 は直鎖 $C_{10} \sim C_{22}$ アルキル基、 x は 0 または 1 ~ 10 である]で示されるエーテ

-11-

ルキル硫酸類またはアルキルポリグリコールエーテル硫酸類、

のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩またはアルカノール基に 2 個または 3 個の炭素原子を有するモノー、ジーまたはトリアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。

アルキル基に 10 ~ 18 個の炭素原子を有し、分子内に 12 個までのグリコールエーテル基を有するアルキル硫酸塩およびアルキルポリグリコールエーテル硫酸塩は特に好適である。

また本発明のヘアシャンプーは、上記のアニオン型界面活性剤に加えて、この目的に通常使用される任意の助剤および添加剤の通常量を含有することができる。そのような助剤および添加剤は、ことに非イオン型、両性型および双性イオン型界面活性剤である。

とりわけ非イオン型界面活性剤は、好ましくは直鎖 $C_{12} \sim C_{18}$ アルコール、アルキル基に 8 ~ 15 個の炭素原子を有するアルキルフェノール、 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸、脂肪酸の部分グリセリド、脂

ルカルボン酸類、

- アシル基に 10 ~ 18 個の炭素原子を有するアシルサルコシン類、
- アシル基に 10 ~ 18 個の炭素原子を有するアシルタウリッド類、
- アシル基に 10 ~ 18 個の炭素原子を有するアシルイセチオナート類、
- アルキル基に 8 ~ 18 個の炭素原子を有するスルホコハク酸モノーおよびジアルキルエステル類およびアルキル基に 8 ~ 18 個の炭素原子を有し、1 ~ 6 個のオキシエチル基を有するスルホコハク酸モノアルキルポリオキシエチルエステル類、
- 直鎖 $C_{12} \sim C_{18}$ アルカンスルホン酸類、
- 直鎖 $C_{12} \sim C_{18}$ α -オレフィンスルホン酸類、
- $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸の α -スルホ脂肪酸メチルエステル類、
- 式 $R^1-O-(CH_2-CH_2O)_x-O-SO_3H$ [式中、 R^1 は好ましくは直鎖 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキル基、 x は 0 または 1 ~ 12 である]で示されるア

-12-

脂肪酸のソルビタン部分エステル、脂肪酸アルカノールアミドおよびメチルグリコシド脂肪酸エステル等とエチレンオキシド 2 ~ 20 モルとの付加物である。その他の好適な非イオン型界面活性剤は、アルキル(オリゴ)配糖体、アルキルアミノオキシド界面活性剤および脂肪酸アルカノールアミドである。両性型界面活性剤は、例えばアルキル($C_{10} \sim C_{18}$)-トリメチルアンモニウムグリシナートまたはアシル($C_{10} \sim C_{18}$)-アミノプロピルトリメチルアンモニウムグリシナートである。

またアニオン型界面活性剤と相溶性のある、ある種のカチオン型界面活性剤も本発明のヘアシャンプーに添加できる。そのようなカチオン型界面活性剤は、例えば西ドイツ公開特許第 3 4 4 2 1 7 5 号に開示されている。

本発明の洗髪用および整髪用水性製剤は、必須の双性イオン型界面活性剤に加えて、それぞれ個々の適用毎に使用される通常の任意の助剤および添加剤を含有できる。

ヘアリンス剤の場合、そのような助剤および添

加剤は、例えばカチオン型界面活性剤、より具体的には界面活性第4級アンモニウム塩、 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪アルコール、脂肪酸の部分グリセリド、化粧用油脂成分および濃厚化効果を有する水溶性ポリマーである。セットローションおよび整髪用ゼリーの場合は、例えばカチオン型界面活性剤、カチオン型、非イオン型またはアニオン型ポリマー類および低級アルコールである。染毛剤の場合は、直接染料または酸化染料の前駆物質、アニオン型または非イオン型界面活性剤、アンモニアまたはアルコールアミン類、所望により抗酸化剤を含有する。パーマメントウェーブ用セット剤の場合は、例えば H_2O_2 、 H_2O_2 付加物、または例えば臭素酸カリウムのような酸化剤およびアニオン型または非イオン型界面活性剤を含有する。

本発明の双性イオン型ポリマーは、上記の洗髪用および整髪用水性製剤中に、好ましくは0.1～10重量%、特に0.1～2重量%存在している。

以下に実施例をあげて本発明を説明する。実施

-15-

圧下(1バール)にこれと同量の水を蒸留した。30℃に冷却後、ポリマー溶液は下記の実験値を示した。

pH値 : 6.8
乾燥したアセトン沈殿物: 理論値の125%
比粘度 : 0.65
(1N $NaNO_3$ 1%溶液)

実施例2

MAPTAC 2モル、アクリル酸1モル、メタクリル酸メチル1モルおよびDMAEMA 2モルからなるコポリマーの製造

インペラー攪拌機、加熱装置、冷却装置、還流ヘッドコンデンサーおよび温度計を具備した反応器に、メタクリル酸メチル2.1Kgおよびイソプロパノール16.0Kgを加え、攪拌しながらアゾイソプロチロニトリル0.1Kgを溶解した。ついでこれに塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム(MAPTAC)の50重量%水溶液18.3Kg、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)6.5Kgおよび水52.9Kgを

例は発明を説明するためのものであって、これによって発明の範囲を限定するものではない。

実施例1

MAPTAC 3モル、アクリル酸1モルおよびメタクリル酸メチル1モルからなるコポリマーの製造

インペラー攪拌機、加熱装置、冷却装置、還流ヘッドコンデンサーおよび温度計を具備した反応器に、メタクリル酸メチル(MMA)2.4Kgおよびイソプロパノール16.0Kgを加え、攪拌しながらアゾイソプロチロニトリル0.1Kgを溶解した。ついで塩化メタクリルアミドトリメチルアンモニウム(MAPTAC)の50重量%水溶液3.1Kg、アクリル酸(AA)1.7Kgおよび水47.2Kgを加えた。混合物をアンモニア水溶液[25重量%]約1.6KgでpH7.0に調節した。

ついで内容物を、ジャケット温度65℃で30分間攪拌するとわずかに発熱した。ついで混合物を80℃に加熱してさらに2時間攪拌した。反応が完了したら、水20Kgを加え、共沸の形で常

-16-

加えた。アクリル酸1.5Kgを注意深く添加後、混合物を希硫酸[30重量%水溶液]約2.6KgでpH7.0に調節し、65℃にした。その温度で30分間攪拌後(わずかに発熱)、混合物を80℃でさらに2時間攪拌した。ついで水20Kgを加え、共沸の形で常圧下(1バール)にこれと同量の水を蒸留した。30℃に冷却後、ポリマー溶液は下記の実験値を示した。

pH値 : 6.9
乾燥したアセトン沈殿物: 理論値の145%
比粘度 : 0.65
(1N $NaNO_3$ 1%溶液)

製剤実施例

実施例3 ヘアシャンプー

	重量%
脂肪アルコール($C_{12}\sim C_{14}$)ポリ(3EO)グリコールエーテル硫酸Na塩(28%水溶液)	30
ヤシ油アシル($C_{12}\sim C_{14}$)-アミノプロピルジメチルグリシン(30%水溶液)	20

実施例1のコポリマー溶液(約20%) 5
水 全量100重量%とする量

実施例4 ヘアリンス剤

重量%

脂肪アルコール($C_{12} \sim C_{14}$)ポリ(3EO)グリコ
ールエーテル硫酸Na塩(28%水溶液)

5

実施例2のコポリマー溶液(約20%) 2
水 全量100重量%とする量

実施例5 ヘアリンス剤

重量%

塩化N-(2-ヒドロキシヘキサデシル-1)-
N,N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-
アンモニウム(28%水溶液)

4

実施例2のコポリマー(約20%溶液) 5
水 全量100重量%とする量

実施例6 整髪用ゼリー

重量%

塩化N-(2-ヒドロキシヘキサデシル-1)-
N,N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-

-19-

実施例9 パーマネントウェーブ用セット液

重量%

臭素酸カリウム 5.0

脂肪アルコール($C_{12} \sim C_{14}$)ポリ(3EO)グリコ
ールエーテル硫酸Na塩(28%水溶液)

5.0

クエン酸 pH4に調節

実施例2のコポリマー(約20%溶液) 1.5

水 全量100重量%とする量

特許出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼル

シャフト・アウフ・アクチェン

代理人 弁理士 青山 葆 ほか1名

アンモニウム(28%水溶液) 0.2

イソプロパノール 15.0

実施例2のコポリマー(約20%溶液) 6.0

水 全量100重量%とする量

実施例7 ヘアセットローション

重量%

ビニルピロリドン-酢酸ビニルコポリマー(60:
40) 1.4

実施例1のコポリマー(約20%溶液) 4.0

エタノール 20.0

水 全量100重量%とする量

実施例8 染毛剤

重量%

獣脂アルコール($C_{12} \sim C_{14}$) 8.0

脂肪アルコール($C_{12} \sim C_{14}$)ポリ(3EO)グリコ
ールエーテル硫酸Na塩(28%水溶液)

20.0

実施例1のコポリマー(約20%溶液) 2.5

酸化染料の前駆物質 2.0

水 全量100重量%とする量

-20-

第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 220/34 220/60	MMR MNH	8620-4J 8620-4J
⑫発 明 者	クルト・ザイデル	ドイツ連邦共和国 4000 デュッセルドルフ 13、ノーシ ユトツフエンシユトラアセ 59番
⑫発 明 者	カール・ギーデ	ドイツ連邦共和国 4010 ヒルデン、シユレーエンヴェー ク 12番
⑫発 明 者	ベーター・ブツシュ	ドイツ連邦共和国 4006 エルクラート、ゴットフリー ト・アウグスト・ビュルガー・シユトラアセ10番